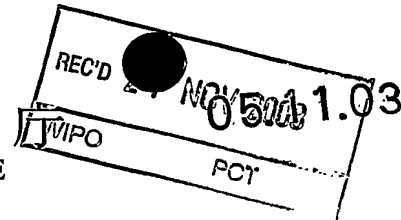


PCT/JP03/14113

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年12月27日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-380657
[ST. 10/C]: [JP2002-380657]

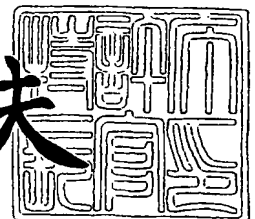
出 願 人
Applicant(s): ポリプラスチックス株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 102PP017

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内

【氏名】 中根 敏雄

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内

【氏名】 横田 俊明

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内

【氏名】 大竹 峰生

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内

【氏名】 塩飽 俊雄

【特許出願人】

【識別番号】 390006323

【氏名又は名称】 ポリプラスチック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸
- (C) 芳香族アミノフェノール
- (D) 芳香族ジカルボン酸

を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、

- (1) (C) 芳香族アミノフェノールの割合が7～35モル%、
- (2) 原料モノマー中の屈曲性モノマーの割合が7～35モル%、
- (3) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との比率((A)/(B))が0.15～4.0であり、
- (4) 20℃/minの昇温速度によるDSC測定で融点が観測されず、
- (5) ガラス転移温度が100～180℃

である軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドに変性ポリオレフィン系樹脂を1～30重量%配合した組成物。

【請求項 2】

(D) 芳香族ジカルボン酸中、イソフタル酸の割合が35モル%以上である請求項1記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

【請求項 3】

屈曲性モノマーが、1,3-フェニレン骨格、2,3-フェニレン骨格及び2,3-ナフタレン骨格を有するものから選ばれる1種又は2種以上のモノマーである請求項1記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

【請求項 4】

屈曲性モノマーが、イソフタル酸、フタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、m-アミノフェノールおよびこれらの誘導体から選ばれる1種又は2種以上のモノマーである請求項1記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

【請求項 5】

屈曲性モノマーが、イソフタル酸である請求項 1 記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

【請求項 6】

(C) 芳香族アミノフェノールが、p-アミノフェノールである請求項 1～5 の何れか 1 項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

【請求項 7】

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸
- (C)' 芳香族ジアミン
- (D) 芳香族ジカルボン酸

を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、

- (1) (C)' 芳香族ジアミンの割合が 3～15モル%、
- (2) 原料モノマー中の屈曲性モノマーの割合が 7～35モル%、
- (3) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との比率 ((A) / (B)) が 0.15～4.0 であり、
- (4) 20℃/min の昇温速度による DSC 測定で融点が観測されず、
- (5) ガラス転移温度が 100～180℃

である軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドに変性ポリオレフィン系樹脂を 1～30重量%配合した組成物。

【請求項 8】

(D) 芳香族ジカルボン酸中、イソフタル酸の割合が 35モル%以上である請求項 7 記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

【請求項 9】

屈曲性モノマーが、1, 3-フェニレン骨格、2, 3-フェニレン骨格及び 2, 3-ナフタレン骨格を有するものから選ばれる 1 種又は 2 種以上のモノマーである請求項 7 記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

【請求項 10】

屈曲性モノマーが、イソフタル酸、フタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 3-フェニレンジアミンおよびこれらの誘導体から選ばれる 1 種又は 2

種以上のモノマーである請求項 7 記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

【請求項 11】

屈曲性モノマーが、イソフタル酸である請求項 7 記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

【請求項 12】

(C) 芳香族ジアミンが、1, 3-フェニレンジアミンである請求項 7～11 の何れか 1 項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

【請求項 13】

変性ポリオレフィン系樹脂が、酸変性ポリオレフィン系樹脂である請求項 1～12 の何れか 1 項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

【請求項 14】

非晶質全芳香族ポリエステルアミドと変性ポリオレフィン系樹脂を 180～270℃の熔融温度で混練することを特徴とする請求項 1～13 の何れか 1 項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物の製造方法。

【請求項 15】 請求項 1～13 の何れか 1 項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物から形成される押出成形品。

【請求項 16】 請求項 1～13 の何れか 1 項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物から形成される繊維もしくはチューブ。

【請求項 17】 請求項 1～13 の何れか 1 項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物から形成されるフィルムもしくはシート。

【請求項 18】 請求項 1～13 の何れか 1 項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物と他のポリマーとから形成される多層フィルムもしくは多層シート。

【請求項 19】 他のポリマーがポリオレフィンである請求項 18 記載の多層フィルムもしくは多層シート。

【請求項 20】 180～270℃の加工温度で製膜することを特徴とする請求項 16～19 の何れか 1 項記載のフィルムもしくはシートの製造方法。

【請求項 21】 請求項 1～13 の何れか 1 項記載の非晶質全芳香族ポリエ

ステルアミド組成物から形成されるブロー成形品。

【請求項 22】 請求項 1～13 の何れか 1 項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物と他のポリマーとから形成される多層ブロー成形品。

【請求項 23】 他のポリマーがポリオレフィンである請求項 22 記載の多層ブロー成形品。

【請求項 24】 ポリオレフィンが高密度ポリエチレンである請求項 23 記載の多層ブロー成形品。

【請求項 25】 ブロー成形品が燃料タンクである請求項 21～24 の何れか 1 項記載のブロー成形品。

【請求項 26】 180～270℃の加工温度で成形することを特徴とする請求項 21～25 の何れか 1 項記載のブロー成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フィルムやシート、ブロー成形品等に好適に用いられる非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物に関する。更に詳しくは、優れた延伸性を持ち、且つ異種ポリマーとの接着性に優れていることから、多層フィルムもしくは多層シート、多層ブロー成形品等に特に好適に用いられる非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

液晶性ポリマーは、優れた流動性、機械強度、耐熱性、耐薬品性、電気的性質をバランス良く有するため、高機能エンジニアリングプラスチックとして好適に広く利用されているが、その大部分は専ら射出成形により得られるものであった。

【0003】

一方、近年の著しい産業の発展に伴い、かかる液晶性ポリマーの用途も多岐にわたり一層高度化、特殊化する傾向にあり、液晶性ポリマーの耐気体透過性を活かし、ブロー成形及び溶融延伸加工等により効率良く経済的に成形加工してその

優れた物性を保持した中空成形品、フィルムもしくはシート、繊維等を得ることが期待されてきている。例えば、自動車部品においても、燃料タンクや各種配管類には、ガソリン透過性が低いことが求められ、しかも高度の機械物性等も要求されるため、従来は専ら金属製のものが用いられてきた分野であるが、軽量化、防錆化、加工コスト低減等のためにプラスチック製部品に代替されつつあり、これらを上記の如き優れた特性を有する液晶性ポリマーのブロー成形により得ることが望まれている。

【0004】

しかしながら、液晶性ポリマーは、流動性、機械物性に優れている反面、一般にブロー成形法を適用する上で最も重要とされる特性である熔融状態での粘度や張力が低いため、ブロー成形法により所望の形状の成形品を得ることは至難である。この改良法として、固有粘度の高い高重合度ポリエステル樹脂を用いる方法、分岐を有するポリエステル樹脂を用いる方法、更に各種フィラーを添加する方法等が考えられているが、いずれも改良効果は少なく、これらの加工法に対する材料として不充分である。

【0005】

一方、ブロー成形性等を改善する目的で、アミノ化合物を共重合させた液晶性ポリエステルアミドが各種提案されている（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5）。ところが、本発明者の追試によると、これら従来提案されている液晶性ポリエステルアミドは、ある程度優れた物性を示し、繊維、ブロー成形品等に利用可能ではあるが、延伸性が不十分な場合があり、また異種ポリマーとの接着性に劣るため、特に多層フィルムもしくは多層シート、多層ブロー成形品等には実質的に利用することができないという欠点があった。

【0006】

また、液晶性ポリマーに各種熱可塑性樹脂を配合して成形性を改良する試みも行われているが（特許文献6）、液晶性ポリマーの優れた耐熱性故に配合条件を厳しく設定せざるを得ず、実質的に利用可能な熱可塑性樹脂の種類も限定され、例えば反応性基を導入したアロイ用の樹脂などでは、混練時にゲル化などの副反応を併発するという問題があった。

【0007】

【特許文献1】

特開昭57-177019号公報

【特許文献2】

特開昭61-239013号公報

【特許文献3】

特開昭63-191824号公報

【特許文献4】

特開平5-170902号公報

【特許文献5】

特開2001-200034号公報

【特許文献6】

特開平9-12744号公報

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記問題点を解決し、良好な機械的物性を維持しつつ、優れた延伸性を持ち、且つ異種ポリマーとの接着性に優れている全芳香族ポリエステルアミド組成物の提供を目的として鋭意研究した結果、ポリマー骨格中に原料モノマーとして特定のモノマーを選択組み合わせ、且つ原料モノマー中に特定量の屈曲性モノマーを導入したポリエステルアミドを使用することで、溶融プロセス温度を著しく低下させることが可能となり、且つこれに変性ポリオレフィン系樹脂を配合した組成物が上記目的達成のために有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち本発明は、

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸
- (C) 芳香族アミノフェノール
- (D) 芳香族ジカルボン酸

を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、

- (1) (C) 芳香族アミノフェノールの割合が7～35モル%、
- (2) 原料モノマー中の屈曲性モノマーの割合が7～35モル%、
- (3) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との比率((A)/(B))が0.15～4.0であり、
- (4) 20℃/minの昇温速度によるDSC測定で融点が観測されず、
- (5) ガラス転移温度が100～180℃

である軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドに変性ポリオレフィン系樹脂を1～30重量%配合した組成物（以下、本願第1発明と言う）、並びに

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸
- (C)'芳香族ジアミン
- (D) 芳香族ジカルボン酸

を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、

- (1) (C)'芳香族ジアミンの割合が3～15モル%、
- (2) 原料モノマー中の屈曲性モノマーの割合が7～35モル%、
- (3) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との比率((A)/(B))が0.15～4.0であり、
- (4) 20℃/minの昇温速度によるDSC測定で融点が観測されず、
- (5) ガラス転移温度が100～180℃

である軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドに変性ポリオレフィン系樹脂を1～30重量%配合した組成物（以下、本願第2発明と言う）である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に本発明に用いる全芳香族ポリエステルアミドを形成するために必要な原料化合物について順を追って詳しく説明する。先ず、本願第1発明について述べる。

【0011】

本願第1発明に用いる原料モノマーの第1成分は(A) 4-ヒドロキシ安息香酸であり、その誘導体も使用できる。また、第2成分は(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸であり、その誘導体も使用できる。

【0012】

本願第1発明に用いる原料モノマーの第3成分は(C) 芳香族アミノフェノールであり、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-N-メチルアミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノールおよびこれらの誘導体等が例示される。

【0013】

本願第1発明に用いる原料モノマーの第4成分は(D) 芳香族ジカルボン酸であり、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、メチルテレフタル酸、クロロテレフタル酸およびこれらの誘導体等が例示される。

【0014】

上記(A)～(D)成分を共重合させて得られる本願第1発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、各成分の共重合比率は、本発明所期の目的である、機械的物性を良好に保ちつつ、優れた延伸性、変性ポリオレフィン系樹脂との優れた接着性を発現するために重要である。

【0015】

即ち、本願第1発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(C) 芳香族アミノ化合物の比率は7～35モル%、好ましくは10～25モル%であることが必要である。7モル%未満では目的とする接着性が発現できず、35モル%より多くなると延伸性が著しく低下するため好ましくない。

【0016】

また、上記原料モノマー中において、屈曲性モノマーの割合が7～35モル%であることが必要である。ここで、屈曲性モノマーとは、フェニレン骨格を有する化合物において、エステル又はアミド形成性官能基（カルボキシル基、フェノール基、アミノ基）の位置がメタ又はオルトである化合物のように、分子鎖を屈曲

させるような化合物であって、具体的には 1, 3-フェニレン骨格、2, 3-フェニレン骨格及び 2, 3-ナフタレン骨格を有するものが挙げられる。

【0017】

より具体的な屈曲性モノマーとしては、イソフタル酸、フタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、m-アミノフェノールおよびこれらの誘導体が例示され、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 3'-ビフェニルジカルボン酸およびこれらの誘導体も屈曲性モノマーとして例示される。特に好ましいものはイソフタル酸である。

【0018】

このことから、本発明の(D) 芳香族ジカルボン酸として、全芳香族ジカルボン酸の35モル%以上をイソフタル酸とすることが好ましく、特に全部をイソフタル酸とすることが好ましい。

【0019】

尚、屈曲性モノマーとして、(A)、(B)、(C)、(D) 以外のモノマーとして、m-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸を少量(10モル%以下) 導入することもできる。

【0020】

また、(A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との合計は、一般的に30~90モル%(好ましくは50~80モル%)の範囲で用いられるが、(A)と(B)との比率((A)/(B))が0.15~4.0、好ましくは0.25~3であることが必要である。この比率を外れた場合は、結晶質のポリマーとなり、延伸性および接着性が悪くなり好ましくない。

【0021】

本願第1発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(A)~(D)の最も望ましい共重合比率は、

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸; 20~60モル%
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸; 20~60モル%
- (C) 芳香族アミノフェノール; 10~25モル%
- (D) 芳香族ジカルボン酸; 10~25モル%

である。

【0022】

次に本願第2発明について述べる。

【0023】

本願第2発明に用いる全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(A)、(B)、(D)成分の種類・内容は本願第1発明と同様である。

量を形成するために必要な原料化合物について順を追って詳しく説明する。

【0024】

本願第2発明では、原料モノマーの第3成分として(C)'芳香族ジアミンを用いるものであり、(C)'としては1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミンおよびこれらの誘導体が例示される。

【0025】

上記(A)～(D)成分を共重合させて得られる本願第2発明に用いる全芳香族ポリエステルアミドにおいて、各成分の共重合比率は、本発明所期の目的である、機械的物性を良好に保ちつつ、優れた延伸性、異種ポリマーとの優れた接着性を発現するために重要である。

【0026】

即ち、本発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(C)芳香族ジアミンの比率は3～15モル%、好ましくは5～10モル%であることが必要である。3モル%未満では目的とする接着性が発現できず、15モル%より多くなると延伸性が著しく低下するため好ましくない。

【0027】

また、上記原料モノマー中において、屈曲性モノマーの割合が7～35モル%であることが必要である。ここで、屈曲性モノマーとは、フェニレン骨格を有する化合物において、エステル又はアミド形成性官能基（カルボキシル基、フェノール基、アミノ基）の位置がメタ又はオルトである化合物のように、分子鎖を屈曲させるような化合物であって、具体的には1,3-フェニレン骨格、2,3-フェニレン骨格及び2,3-ナフタレン骨格を有するものが挙げられる。

【0028】

より具体的な屈曲性モノマーとしては、イソフタル酸、フタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、1,3-フェニレンジアミンおよびこれらの誘導体が例示され、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,3'-ビフェニルジカルボン酸およびこれらの誘導体も屈曲性モノマーとして例示される。特に好ましいものはイソフタル酸である。

【0029】

このことから、本発明の(D) 芳香族ジカルボン酸として、全芳香族ジカルボン酸の35モル%以上をイソフタル酸とすることが好ましく、特に全部をイソフタル酸とすることが好ましい。

【0030】

尚、屈曲性モノマーとして、(A)、(B)、(C)、(D) 以外のモノマーとして、m-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸を少量 (10モル%以下) 導入することもできる。

【0031】

また、(A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との合計は、一般的に30~90モル% (好ましくは50~80モル%) の範囲で用いられるが、(A) と(B) との比率 ((A)/(B)) が0.15~4.0、好ましくは0.25~3であることが必要である。この比率を外れた場合は、結晶質のポリマーとなり、延伸性および接着性が悪くなり好ましくない。

【0032】

本願第2発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(A)~(D) の最も望ましい共重合比率は、

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸; 20~60モル%
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸; 20~60モル%
- (C)' 芳香族ジアミン; 5~10モル%
- (D) 芳香族ジカルボン酸; 10~25モル%

任意成分として芳香族ジオール; 0~25モル%
である。

【0033】

本願第1発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲で少量の芳香族ジオール等を導入することもできるが、事実上は含まないことが好ましい。

【0034】

本願第2発明においては、原料モノマーとして芳香族ジオール等は必須成分ではないが、構成成分として25モル%以下使用可能である。芳香族ジオールとしては、4, 4'-ビフェノール、ハイドロキノン、ジヒドロキシビフェニル、レゾルシノール、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレンおよびこれらの誘導体が例示される。

【0035】

また、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、20℃/min の昇温速度によるDSC測定で融点が観測されない、実質的に非晶質であることが必要である。結晶質ポリマーでは、延伸性、接着性が目的とする値にならず好ましくない。

【0036】

更に、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、ガラス転移温度が100 ~180℃の範囲にあることが必要である。ガラス転移温度が100℃より低いと耐熱性が悪くなり好ましくなく、180℃より高いと延伸性、接着性が悪くなり好ましくない。

【0037】

また、本発明のポリエステルアミドには、本発明の目的を阻害しない範囲で少量の公知の他の構成単位を導入することもできるが、これらの構成単位は事実上含まないことが好ましい。

【0038】

本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、直接重合法やエステル交換法を用いて重合され、重合に際しては、熔融重合法、溶液重合法、スラリー重合法等が用いられる。

【0039】

本発明では、重合に際し、重合モノマーに対するアシル化剤や、酸塩化物誘導体として末端を活性化したモノマーを使用できる。アシル化剤としては、無水酢

酸等の酸無水物等が挙げられる。

【0040】

これらの重合に際しては種々の触媒の使用が可能であり、代表的なものはジアルキル錫酸化物、ジアリール錫酸化物、二酸化チタン、アルコキシチタンけい酸塩類、チタンアルコラート類、カルボン酸のアルカリ及びアルカリ土類金属塩類、 BF_3 の如きルイス酸塩等が挙げられる。触媒の使用量は一般にはモノマーの全重量に基いて約 0.001 乃至 1 重量%、特に約 0.003 乃至 0.2 重量%が好ましい。

【0041】

また、溶液重合又はスラリー重合を行う場合、溶媒としては流動パラフィン、高耐熱性合成油、不活性鉱物油等が用いられる。

【0042】

反応条件としては、反応温度 200 ～ 380 °C、最終到達圧力 0.1 ～ 760 Torr (即ち、13 ～ 101,080 Pa) である。特に熔融反応では、反応温度 260 ～ 380 °C、好ましくは 300 ～ 360 °C、最終到達圧力 1 ～ 100 Torr (即ち、133 ～ 13,300 Pa)、好ましくは 1 ～ 50 Torr (即ち、133 ～ 6,670 Pa) である。

【0043】

熔融重合は、反応系内が所定温度に達した後、減圧を開始して所定の減圧度にして行う。攪拌機のトルクが所定値に達した後、不活性ガスを導入し、減圧状態から常圧を経て、所定の加圧状態にして反応系からポリマーを排出する。

【0044】

熔融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーであることは、本発明において熱安定性と易加工性を併せ持つ上で不可欠な要素である。上記構成単位からなる全芳香族ポリエステルアミドは、構成成分およびポリマー中のシーケンス分布によっては、異方性熔融相を形成しないものも存在するが、本発明に係わるポリマーは熔融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミドに限られる。

【0045】

熔融異方性の性質は直交偏光子を利用した慣用の偏光検査方法により確認することができる。より具体的には熔融異方性の確認はオリンパス社製偏光顕微鏡を使用しリンカム社製ホットステージにのせた試料を熔融し、窒素雰囲気下で 150

倍の倍率で観察することにより実施できる。上記ポリマーは光学的に異方性であり、直交偏光子間に挿入したとき光を透過させる。試料が光学的に異方性であると、例えば熔融静止液状態であっても偏光は透過する。

【0046】

本発明の加工性の指標としては液晶性及びガラス転移温度が考えられる。液晶性を示すか否かは熔融時の流動性に深く係わり、本願のポリエステルアミドは熔融状態で液晶性を示すことが不可欠である。

【0047】

一般的に、ネマチックな液晶性ポリマーは融点またはそれ以上の温度で液晶性を示し、各種成形加工が行われ、次いで結晶化温度以下にまで冷却されることで、成形品の形状が固化される。ところが、本発明の非晶性ポリエステルアミドは結晶化しないために、樹脂温がガラス転移温度付近に達するまで流動性が損なわれず、フィルム、シート、ブロー成形等の押出加工に好適な材料と言える。そこで、成形品の耐熱性や、樹脂ペレットの乾燥工程の効率化等の観点から、ガラス転移温度は100℃以上であることが好ましい。また、ガラス転移温度が180℃より高くなると、多層ブロー等でのポリエステルアミド樹脂組成物層と他樹脂層との接着性が悪くなり好ましくない。

【0048】

更に、ガラス転移温度より80～120℃高い温度で、剪断速度 1000sec^{-1} における熔融粘度が $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。更に好ましくは $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。これらの熔融粘度は液晶性を具備することで概ね実現される。

【0049】

次に本発明に用いる変性ポリオレフィン系樹脂について説明する。本発明に用いることのできる変性ポリオレフィン系樹脂とは、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、気相法エチレン- α -オレフィン共重合体、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体等を主鎖骨

格として、その一部にカルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基等の極性基及び／又は反応性基を導入したものである。

【0050】

変性ポリオレフィン系樹脂の主鎖骨格として好ましいものは、エチレン及び／又はプロピレンを主体とするエラストマーであり、具体的にはエチレン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-1-ブテンコポリマー、エチレン-プロピレン-1-ブテンターポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-グリシジルメタクリレートコポリマー、エチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニルターポリマー等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0051】

極性基及び／又は反応性基の導入方法は、ポリオレフィン系樹脂と、不飽和カルボン酸、その無水物、及びそれらの誘導体からなる群よりえられた1種以上の化合物を、溶液状態又は溶融状態で適当な有機過酸化物等のラジカル開始剤と加熱して反応させる方法や、 α -オレフィン成分単位として共重合する方法等が挙げられる。

【0052】

ここで用いられる不飽和カルボン酸、その無水物、及びそれらの誘導体とは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ナジック酸、メチルナジック酸、アリルフタル酸等の不飽和カルボン酸、及び無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、アリル無水フタル酸等の不飽和カルボン酸無水物、及びこれらの誘導体等である。

【0053】

また、 α -オレフィン成分単位として好ましいものは、分子内に炭素二重結合とエポキシ共重合体とを持つ化合物、例えばアリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビニル安息香酸グリシジルエステル、アリル安息香酸グリシジルエステル、N-ジアリルアミノエポキシプロパン、ケイ皮酸グリシジルエステル、シンナミリデン酢酸グリシジルエステル、カ

ルコングリシジルエーテル、エポキシヘキセン、ダイマー酸グリシジルエステル、エポキシ化ステアリルアルコールとアクリル酸またはメタクリル酸のエステル等が挙げられる。

【0054】

また、全芳香族ポリエステルアミドに配合するに際し、全芳香族ポリエステルアミドとの分散密着性の面から好ましい変性ポリオレフィン系樹脂としては、不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体をグラフト化したもの、およびエポキシ基を有する化合物を導入した変性ポリオレフィン系樹脂と言える。

【0055】

前者の例としては、例えばポリオレフィン系樹脂を酸無水物で変性した酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂である。ここで用いられるポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン等の α -オレフィンの単独重合体、又はこれらの2種以上からなるランダム、ブロック又はグラフト共重合体、又はこれらに1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2,5-ノルボナジエン等の非共役ジエン化合物、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン等の共役ジエン化合物、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸等の α , β -不飽和酸又はそのエステル等の誘導体、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、又は酢酸ビニル等のビニルエステル、ビニルメチルエーテル等のビニルエーテルやこれらビニル系化合物の誘導体等のモノマー成分のうちの1種以上を含んでなるランダム、ブロック又はグラフト共重合体等が挙げられ、その重合度、側鎖や分岐の有無や程度、共重合組成比等の如何を問わない。また、変性に使用する酸無水物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、アリル無水フタル酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの誘導体から選ばれる1種以上ものが用いられる。又、その変性方法としては、ポリオレフィン系樹脂と無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸又はその誘導体を、溶液状態又は熔融状態で適当な有機過酸化物等のラジカル開始剤と加熱して反応させる方法等が好適であるが、特にその製造法を限定するものではない。これら不飽和カル

ボン酸及び／又はその誘導体のグラフト量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.001～10重量部が好ましい。0.001重量部未満では全芳香族ポリエステルアミドとの分散密着性の効果が少なく、10重量部を越えると溶融押出工程でゲル化物を発生し易く好ましくない。該グラフト化ポリオレフィンは公知のグラフト重合法によって製造されたものも使用できるし、また高濃度にグラフト重合されたポリオレフィン樹脂をグラフトしていないポリオレフィンで希釈調製したものでも良い。これらグラフト化ポリオレフィンとしては、アドマー、N-タフマー（三井石油化学（株）製）、モディック（三菱油化（株）製）等の市販品を用いることもできる。

【0056】

後者のエポキシ基を有する化合物を導入した変性ポリオレフィン系樹脂の例としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等、ビニル基とエポキシ基を有するモノマーを（共）重合したポリマーであり、中でもグリシジル基含有アクリル系重合体、例えばエチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体、エポキシ変性アクリルゴム等が挙げられる。又、エポキシ基含有オレフィン系重合体で、不飽和ポリマーの二重結合を過酸等を用いてエポキシ化したものも使用可能である。エポキシ化し得る不飽和ポリマーとしては、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレンープロピレンージエン共重合体、天然ゴム等が挙げられる。これらの中でも、特にエチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体、エポキシ変性アクリルゴム、エポキシ化ポリブタジエンが好ましい。

【0057】

変性ポリオレフィン系樹脂は、全芳香族ポリエステルアミドに対して1～30重量%用いられる。

【0058】

また、本発明のポリエステルアミド樹脂組成物は使用目的に応じて各種の繊維状、粉粒状、板状の無機及び有機の充填剤を配合することができる。

【0059】

繊維状充填剤としてはガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、ウォラストナイトの如き珪酸塩の繊維、硫酸マグネシウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維である。尚、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使用することが出来る。

【0060】

一方、粉粒状充填剤としてはカーボンプラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー、ガラスバルーン、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、クレー、珪藻土、ウォラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他フェライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。

【0061】

又、板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、タルク、各種の金属箔等が挙げられる。

【0062】

有機充填剤の例を示せば芳香族ポリエステル繊維、液晶性ポリマー繊維、芳香族ポリアミド、ポリイミド繊維等の耐熱性高強度合成繊維等である。

【0063】

これらの無機及び有機充填剤は一種又は二種以上併用することが出来る。繊維状充填剤と粒状又は板状充填剤との併用は特に機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。無機充填剤の配合量は、全芳香族ポリエステルアミド100重量部に対し、120重量部以下、好ましくは20~80重量部である。

【0064】

これらの充填剤の使用にあたっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することができる。

【0065】

また、本発明のポリエステルアミド樹脂組成物には、本発明の企図する目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂を更に補助的に添加してもよい。

【0066】

この場合に使用する熱可塑性樹脂の例を示すと、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ジカルボン酸とジオール等からなる芳香族ポリエステル、ポリアセタール（ホモ又はコポリマー）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、フッ素樹脂等を挙げることができる。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用することができる。

【0067】

本発明の樹脂組成物の製造には、全芳香族ポリエステルアミド、変性ポリオレフィン系樹脂及び必要により用いられる有機、無機充填剤等の各成分を押出機を用いて同時に熔融混練する方法が挙げられる。変性ポリオレフィン系樹脂の分散、分解の抑制等の点で、熔融混練の際の熔融温度は180～270℃が好ましい。また、何れかを予め熔融混練したマスターバッチを用いて混練してもよい。押出機で熔融混練して得られた樹脂組成物は、ペレタイザーによりペレット状にカットした後、成形付与されるがその方法は射出成形、押出成形、ブロー成形等いかなる成形方法でも良い。

【0068】

本発明の樹脂組成物は、繊維、フィルムもしくはシート、ブロー成形品等に好適に用いられる。

【0069】

これらフィルム、シート、ブロー成形品を加工するに際しては、変性ポリオレフィン系樹脂の分解の抑制、ゲル化防止等の点で、180～270℃の加工温度で製膜、ブロー成形等を行うことが好ましい。

【0070】

【発明の効果】

本発明で得られる特定の構成単位よりなる溶融時に異方性を示す全芳香族ポリエステルアミド樹脂組成物は、溶融状態での粘度が高いため、ブロー成形及び溶融延伸加工が容易であり、効率良く経済的に加工して液晶性ポリエステルアミドの優れた物性を保持したブロー成形品（特に燃料タンク等の自動車関連部品）、フィルムもしくはシートおよび繊維とすることが可能である。

【0071】

また、優れた延伸性を持ち、且つ異種ポリマーとの接着性に優れているという特徴から、他のポリマーとから形成される多層フィルムもしくは多層シート、他のポリマーとから形成される多層ブロー成形品に特に好適に用いられる。ここで使用される他のポリマーは特に制限されないが、ポリオレフィン、特に高密度ポリエチレンが好適である。

【0072】

【実施例】

以下に実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中の物性測定の方法は以下の通りである。

[融点、ガラス転移温度]

パーキンエルマー社製 DSC にて、20℃/分の昇温条件で測定した。

[溶融粘度]

温度 250℃、切断速度 1000sec⁻¹ の条件で、内径 1mm、長さ 20mm のオリフィスを用いて東洋精機製キャピログラフで測定した。

[溶融伸び]

内径 1mm、長さ 20mm のオリフィスを用いて、温度 250℃、切断速度 36 sec⁻¹ の条件でオリフィスから排出したポリマーが破断した時の引き取り速度 (m/min) を測定した。この値が延伸性の指標となる。

[接着強度]

三井化学製 アドマー SF731 の 100 μm 厚シートを接着相手材として、220℃ の温度で熱板溶着を行った後に、15mm 幅の引き剥がし試験片を切り出し、最大

引き剥がし強度を測定した。

製造例 1 (液晶性ポリマー(a) の製造)

攪拌機、還流カラム、モノマー投入口、窒素導入口、減圧／流出ラインを備えた重合容器に、以下の原料モノマー、金属触媒、アシル化剤を仕込み、窒素置換を開始した。

【0073】

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸 59.22 g (20モル%)
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸 161.38 g (40モル%)
- (C) p-アミノフェノール 71.23 g (20モル%)
- (D) イソフタル酸 64.81 g (20モル%)

酢酸カリウム触媒 22.5mg

無水酢酸 178.6 g

原料を仕込んだ後、反応系の温度を 140 °C に上げ、140 °C で 1 時間反応させた。その後、更に 330 °C まで 3.3 時間かけて昇温し、そこから 20 分かけて 10 Torr (即ち 1330 Pa) まで減圧にして、酢酸、過剰の無水酢酸、その他の低沸分を留出させながら熔融重合を行った。攪拌トルクが所定の値に達した後、窒素を導入して減圧状態から常圧を経て加圧状態にして、重合容器の下部からポリマーを排出した。

【0074】

得られた液晶性ポリマー(a) は融点を示さず、ガラス転移温度は 150.6 °C、熔融粘度は 321.3 Pa・s、熔融伸びは 38.0m/min であった。

製造例 2 (液晶性ポリマー(b) の製造)

原料モノマーの仕込み量を以下の通りとした以外は、製造例 1 と同様にして重合を行った。

【0075】

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸 122.8 g (40モル%)
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸 125.48 g (30モル%)
- (C) p-アミノフェノール 55.39 g (15モル%)
- (D) イソフタル酸 50.39 g (15モル%)

酢酸カリウム触媒22.5mg

無水酢酸178.6 g

得られた液晶性ポリマー(b)は融点を示さず、ガラス転移温度は136.4℃、溶融粘度は173.1 Pa・s、溶融伸びは66.6m/minであった。

製造例3 (液晶性ポリマー(c)の製造)

原料モノマーの種類、仕込み量を以下の通りとした以外は、製造例1と同様にして重合を行った。

【0076】

(A) 4-ヒドロキシ安息香酸82.69 g (30モル%)

(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸112.65 g (30モル%)

(D) イソフタル酸66.3 g (20モル%)

4, 4'-ビフェノール74.31 g (20モル%)

酢酸カリウム触媒22.5mg

無水酢酸178.6 g

得られた比較品の液晶性ポリマー(c)は融点を示さず、ガラス転移温度は129.4℃、溶融粘度は36.1Pa・s、溶融伸びは46.3m/minであった。

実施例1～9、比較例1～3

表1に示すように、上記の如く製造した液晶性ポリマーと、各種変性ポリオレフィン系樹脂を表1に示す割合でドライブレンドした後、二軸押出機(池貝鉄工(株)製PCM30)を使用し、シリンダー温度230℃、吐出量8kg/hr、回転数150rpmにて溶融混練を行い、ペレット化した。

【0077】

次いで、東洋精機製ラボプラストミルに25mmφのダイを取り付け、樹脂温度230℃、230℃のダイ温度でインフレーションフィルムを作成した。この際、樹脂吐出量、引き取り速度、及びブロー風量を調節しながら、安定的に製膜できる範囲内で最大限のブローアップ比を求め、フィルム成形性の指標とした。

【0078】

更に、東洋精機製ラボプラストミルに幅100mmのTダイを取り付け、230℃の樹脂組成物を30℃の冷却ロール上に押し出し、厚みが0.10mmになるように押し出

し速度を調節してシートを溶融成形し、上記接着性の評価試料とした。

【0079】

これらの結果を表1に示す。

【0080】

【表1】

	実 施 例									比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
LCP (a) (wt%)	90	85								100		
LCP (b) (wt%)			95	90	85	90	85	95	90		100	
LCP (c) (wt%)												90
三井化学製アドマー NF518 (wt%)			5	10	15							
三井化学製アドマー NF550 (wt%)						10	15					
三井化学製アドマー SF731 (wt%)	10	15						5	10			10
押出加工温度 (°C)	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
インフレーション成形時 の最大ブローアップ比	3.2	3.9	3.7	4.0	5.0	4.4	5.2	4.8	5.2	1.6	2.2	1.9
接着強度 (N/mm)	1.09	1.04	0.63	0.69	0.78	0.58	0.61	1.29	0.84	0.89	0.83	0.24

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた延伸性を持ち、且つ異種ポリマーとの接着性に優れていることから、多層フィルムもしくは多層シート、多層ブロー成形品等に特に好適に用いられる非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 4-ヒドロキシ安息香酸、(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、(C) 芳香族アミノフェノール、(D) 芳香族ジカルボン酸を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、

- (1) (C) 芳香族アミノフェノールの割合が7～35モル%、
- (2) 原料モノマー中の屈曲性モノマーの割合が7～35モル%、
- (3) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との比率((A)/(B))が0.15～4.0であり、
- (4) 20℃/minの昇温速度によるDSC測定で融点が観測されず、
- (5) ガラス転移温度が100～180℃

である軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドに変性ポリオレフィン系樹脂を1～30重量%配合した組成物。

【選択図】 なし

願 2002-380657

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390006323]

1. 変更年月日

2002年 1月18日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

ポリプラスチックス株式会社